



| | | | |
|---|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01B 21/064, C23C 18/12 C01B 35/14, C04B 41/50 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/16456 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Oktober 1992 (01.10.92) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00552 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. März 1992 (13.03.92) | | (74) Anwalt: FRANKE, Erich; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4. D-8000 München 83 (DE). | |
| (30) Prioritätsdaten: P 41 08 367.9 15. März 1991 (15.03.91) DE | | (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. | |
| (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): ELEKTRO-SCHMELZWERK KEMPTEN GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-8000 München 83 (DE). | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : SCHMID, Günter [DE/DE]; Klippe 39 B, D-5620 Velbert 11 (DE). PIONTEK, Torsten [DE/DE]; Lindhorststraße 257, D-4250 Bottrop (DE). | | | |

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BORON NITRIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BORNITRID

(57) Abstract

The invention discloses a method for preparing boron nitride with a predominantly hexagonal structure by reacting lithium nitride with trifluoroborane dialkyletherate and heating the intermediate product of the formula (I): $(BN)_x(F)_y(BF_2)_y$, obtained to a temperature equal to or greater than 520 °C. In formula (I), x is a number between 3 and 7000, y is a number between 3 and 400 and the quotient x/y is a number between 1 and 18. The intermediate product of formula (I), which is also claimed, can be used to produce boron nitride coatings on metallic or ceramic surfaces.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur durch Umsetzung von Lithiumnitrid mit Trifluorboran-dialkyletherat und Erhitzen des dabei erhaltenen Zwischenproduktes der Formel (I): $(BN)_x(F)_y(BF_2)_y$, wobei x einen Wert von 3 bis 7000, y einen Wert von 3 bis 400 und der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat, auf eine Temperatur von > 520 °C. Das gleichfalls beanspruchte Zwischenprodukt der vorgenannten Formel kann zur Herstellung von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|-----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MN | Mongolei |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| BB | Barbados | GA | Gabun | MW | Malawi |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | IE | Irland | RU | Russische Föderation |
| CA | Kanada | IT | Italien | SD | Sudan |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | JP | Japan | SE | Schweden |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SN | Senegal |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SU | Soviet Union |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | TD | Tschad |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | TC | Togo |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DE* | Deutschland | MC | Monaco | | |
| DK | Dänemark | MC | Madagaskar | | |
| ES | Spanien | MI | Mali | | |

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Bornitrid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur sowie ein Zwischenprodukt zur Herstellung des Bornitrids und die Verwendung dieses Zwischenproduktes zur Herstellung von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen.

Dünne zusammenhängende Schichten (Filme) aus Nichtoxidkeramiken auf Oberflächen von Werkstoffen aller Art finden in zunehmendem Maße technisches Interesse. Die Keramikfilme verhindern eine Zerstörung der Werkstoffoberfläche, sei es durch Luftsauerstoff bei gleichzeitiger thermischer Beanspruchung, durch ätzende oder korrodierende Chemikalien oder durch Abrieb bei hoher mechanischer Beanspruchung.

Insbesondere Bornitrid zeichnet sich durch seine hohe Temperaturbeständigkeit aus. Es wird in oxidierender Atmosphäre erst bei Temperaturen um 1000°C angegriffen. Außerdem leitet Bornitrid den elektrischen Strom nicht und besitzt einen sehr hohen spezifischen Widerstand.

Für die Herstellung von Bornitrid-Filmen sind aus dem Stand der Technik zahlreiche, jedoch meist sehr energieintensive und apparativ aufwendige Methoden bekannt:

- 2 -

a) "Sputter deposition" (rf-sputtering)

Das Verfahren wird benutzt, wenn eine der Edukt-Komponenten flüchtig ist. Die Phasenbildung verläuft kinetisch kontrolliert, wodurch es möglich ist, auf unbeheizte Oberflächen hochschmelzende Filme aufzubringen. Bei diesem Verfahren wird zur Bornitrid-Film-Herstellung zwischen zwei Elektroden, wobei an der Anode das Substrat und an der Kathode die Borquelle angebracht ist, ein Stickstoffplasma erzeugt. Durch die sehr hohe negative Spannung, die an der Kathode angelegt wird, wird ein Stickstoffionenstrom erzeugt, der aus der Borquelle Bor- oder Bornitrid-Moleküle herauszuschlagen imstande ist. Diese dann ungeladenen Moleküle kondensieren auf der Substratoberfläche zu einem Bornitrid-Film.

b) "Physical vapor deposition" (PVD)

Bei einem Druck von 10^{-4} Pa wird auf einem Substrat durch Elektronenstrahlbeschuß ein Bor-Film von 100 bis 200 nm Dicke aufgebracht. Dieser Bor-Film wird anschließend mit 100 keV Stickstoffionen mit einer Strahlungsdichte von 6×10^{17} Ionen/cm² beschossen, wobei sich aus dem Bor-Film ein Bornitrid-Film bildet.

c) "Reactive ion beam assisted deposition" (RIBAD)

Es handelt sich dabei um eine Methode, bei der simultan oder sequentiell Substratoberflächen mit Bor beschichtet oder in borbeschichtete Oberflächen Stickstoffionen implantiert werden. Durch diese Methode ist es möglich, Filme größerer Dicke zu erhalten.

d) "Dynamic mixing" (IVD)

Bei dieser gemischten Methode wird gleichzeitig ein Ionenstrahl des einen Elementes erzeugt und die zweite Komponente verdampft. Bornitrid-Filme werden durch Verdampfen von Bor

- 3 -

und gleichzeitiger Erzeugung eines Stickstoffionenstrahls mit einer Energie von 200 eV bis 40 keV hergestellt.

e) "Direct ion beam deposition"

Mit Hilfe eines Primär-Elektronen-Strahls wird aus einem Borazin-Plasma ($B_3N_3H_6$) ein Ionenstrahl erzeugt, der auf eine Substratoberfläche fokussiert wird und so einen Bornitrid-Film bildet.

f) "Chemical vapor deposition" (CVD)

In der Gasphase reagieren zwei oder mehr Edukt-Komponenten, wobei sich unter Bildung von flüchtigen Nebenprodukten auf einem in den Gasraum eingebrachten Substrat ein Film bildet. Bornitrid-Filme durch CVD werden z.B. aus einem Gemisch $BCl_3-N_2-H_2-Ar$ erhalten. Von dieser Methode gibt es noch mehrere Abwandlungen.

Eine ausführliche Schilderung dieses Standes der Technik kann dem Buch "Synthesis and Properties of Boron Nitride" von John J. Pouch and Samuel A. Alterovitz, Verlag Trans Tech Publications, entnommen werden.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit dem Problem der möglichst einfachen Herstellung von Bornitrid und Bornitrid-Filmen auf metallischen oder keramischen Oberflächen, wobei das Bornitrid überwiegend in hexagonaler Form vorliegen soll. Der Erfindung liegt dabei insbesondere das Problem zugrunde, eine Zwischenverbindung zu finden, die leicht herstellbar und sicher handhabbar ist und, gegebenenfalls direkt auf Oberflächen unter Filmbildung, unter möglichst schonenden Bedingungen ohne größeren apparativen Aufwand in Bornitrid umgewandelt werden kann.

Die Erfindung betrifft in einer ersten Ausgestaltung ein Verfahren mit dem Kennzeichen, daß man

a) Lithiumnitrid in Form einer Suspension in wasserfreiem Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einem Überschuß an Trifluorboran-dialkyl-etherat, dessen Alkylreste 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, unter Rühren in einem Temperaturbereich von 20 bis 230°C 2 bis 24 Stunden umsetzt,

b) das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen durchschnittlichen Formel



wobei x einen Wert von 3 bis 7000,
y einen Wert von 3 bis 400 und
der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat,

aus dem Reaktionsgemisch entfernt, noch im Reaktionsprodukt enthaltenes Trifluorboran-dialkyletherat und das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäscht und dann

c) das Zwischenprodukt der Formel I durch Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 520^\circ\text{C}$ in Bornitrid umwandelt.

In dem Verfahrensschritt a) verwendet man als Reaktionsmedium wasserfreien Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, insbesondere Di-n-butylether. Die Alkylreste können aber z.B. auch Ethyl-, Propyl- oder Hexylreste sein. Der Ether kann auch ein gemischter Ether, wie z.B. der n-Propyl-n-butylether, sein. Der Di-n-butylether ist aufgrund seines Siedepunktes von 140°C bevorzugt. Sein Siedepunkt liegt somit im beanspruchten Bereich von 20 bis 230°C, so daß man die Reaktion unter Rückfluß vornehmen kann.

- 5 -

Als Trifluorboran-dialkyletherate werden Verbindungen eingesetzt, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome im Alkylrest aufweisen. Insbesondere bevorzugt ist Trifluorboran-dibutyletherat. Man verwendet für die Umsetzung einen Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat (bezogen auf Lithiumnitrid). Bevorzugt ist ein 4- bis 6facher Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat.

Im Verlauf der Umsetzung verschwindet die rote Farbe des Lithiumnitrids vollständig. Es entsteht ein farbloses Produkt, das als Nebenprodukt Lithiumtetrafluoroborat enthält. Der Feststoff wird vom flüssigen Reaktionsmedium durch Filtern, Dekantieren, Zentrifugieren oder andere bekannte Methoden zum Abtrennen von Feststoffen aus Flüssigkeiten abgetrennt.

In der Stufe b) wird das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Tetrahydrofuran, ausgewaschen. Das ausgewaschene Zwischenprodukt wird anschließend von angelagertem Tetrahydrofuran vorzugsweise durch Erhitzen auf 200 bis 280°C befreit.

Man erhält das Zwischenprodukt der Formel I, welches in der Verfahrensstufe c) durch Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 520^\circ\text{C}$ in Bornitrid umgewandelt wird. Diese Umwandlung erfolgt vorzugsweise unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum. Erhitzt man das Zwischenprodukt unter Sauerstoffzutritt, erhält man sauerstoffhaltiges Bornitrid, welches eine hohe Härte (Mohs-Härte 7 bis 8) aufweist. Je schneller die Erhitzung und damit die Umwandlung des Zwischenproduktes erfolgt, um so größer sind die amorphen Anteile im erhaltenen Bornitrid, wie dies durch Debye-Scherrer-Aufnahmen leicht nachgewiesen werden kann.

- 6 -

Das Zwischenprodukt I, welches einen weiteren Gegenstand der Erfindung bildet, entspricht der durchschnittlichen allgemeinen Formel



wobei x einen Wert von 3 bis 7000,
y einen Wert von 3 bis 400 und
der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat.

Bevorzugte Bereiche für x sind 2000 bis 7000,
bevorzugte Bereiche für y sind 200 bis 400 und
bevorzugte Bereiche für den Quotienten x/y sind 10:1 bis
18:1.

Das Zwischenprodukt ist ein feines, weißes Pulver. Es weist im Debye-Scherrer-Diagramm sehr breite Reflexe bei $2\theta = 26,5^\circ$ und $2\theta = 42,5^\circ$ auf, welche durch die geringe Teilchengröße des Pulvers bedingt sind. Eine DSC-Aufnahme der Verbindung zeigt, falls noch kleine restliche Mengen Tetrahydrofuran im Produkt enthalten sind, ein bei $220^\circ C$ beginnendes exothermes Signal. Bei $520^\circ C$ tritt ein weiteres, stark exothermes Signal auf, welches durch die beginnende Trifluorboranabspaltung verursacht wird.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Zwischenverbindung I besteht in ihrer leichten Handhabbarkeit und in ihrer verhältnismäßig einfachen Herstellung. Das Zwischenprodukt kann auf Oberflächen von Metallen oder Keramiken aufgebracht und somit an Ort und Stelle in Bornitrid überführt werden. Dabei spielt die Form und Größe der zu vergütenden Oberfläche keine entscheidende Rolle. Es wird lediglich ein geeigneter, gegebenenfalls evakuierbarer oder mit Inertgas beaufgter,

- 7 -

schlagbarer und auf Temperaturen von $\geq 500^{\circ}\text{C}$ beheizbarer Glühofen benötigt.

Das erfindungsgemäße Zwischenprodukt ist somit ein depotfähiger, lagerstabilier und leicht auf Oberflächen aufbringbarer Bornitrid-Vorläufer.

Die Erfindung betrifft deshalb als weiteren Gegenstand die Verwendung des Zwischenproduktes der Formel I zum Herstellen von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder keramischen Oberflächen, wie z.B. Oberflächen aus Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , SiC , Si_3N_4 , B_4C , Mischkeramiken, Metallen und Edelmetallen.

Die zu beschichtenden Teile werden vorteilhafterweise im Rahmen einer Vorbehandlung entfettet. Die Beschichtung selbst wird durch Auftragen einer Dispersion des Zwischenprodukts I beispielsweise durch Sprühen, Streichen oder Tauchen vorgenommen. Als Dispergiermedien zur Herstellung der Dispersion des Zwischenprodukts I werden bevorzugt weitgehend wasserfreie Lösungsmittel wie Toluol, Ether, Alkene und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt.

Die derart beschichteten Teile werden anschließend für einen Zeitraum von 1 bis 5 h auf eine Temperatur $\geq 520^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die erfindungsgemäß beschichteten Teile eignen sich bevorzugt als Gleit- und Lagerelemente.

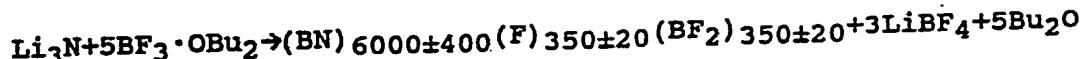
Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele noch näher erläutert werden.

1. Beispiel

Zu einer Suspension von 5,0 g (144 mMol) Lithiumnitrid in 150 ml absolutiertem Di-n-butylether gibt man langsam den

- 8 -

fünffachen Überschuß (150 ml \approx 144,7 g \approx 730 mMol) an Trifluorboran-dibutyletherat:



Unter Röhren erhitzt man die Suspension ca. 6 h lang unter Rückfluß. Hierbei verschwindet die rote Farbe des Lithiumnitrids vollständig. Es entsteht ein farbloses Produkt. Der Feststoff wird abgefrittet und mit absolutiertem Diethylether mehrfach gewaschen, um anhaftendes Trifluorboran-dibutyletherat zu entfernen. Anschließend wird der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Das Produktgemisch wird zum Entfernen des LiBF₄ mit absolutiertem Tetrahydrofuran versetzt und ca. 2 h gerührt. Der verbleibende Feststoff wird abgefrittet und mit absolutiertem Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Zwischenprodukt der Formel



wird nun unter Schutzgas bei 250°C von angelagertem Tetrahydrofuran befreit.

Das erhaltene Zwischenprodukt (f-BN) wird durch langsames Erhitzen auf 1100°C in Schutzgasatmosphäre unter Abspalten von Trifluorboran zu hexagonalem BN (h-BN) umgewandelt.

Durch schlagartiges Erhitzen auf 1100°C lässt es sich zu einem Bornitrid kondensieren, welches in Debye-Scherrer-Aufnahmen die Reflexe von h-BN aufweist. Diese sind jedoch stark verbreitert, was auf große amorphe Bereiche hindeutet.

- 9 -

Erhitzen an Luft auf 1100°C führt zu einem sehr harten Material (Mohs-Härte 7 bis 8), das aber große Mengen Sauerstoff beinhaltet.

Das Zwischenprodukt (f-BN) zeigt in einer DSC-Aufnahme einen sehr breiten Reflex bei $2\theta = 26,5^\circ$ (002) und einen sehr breiten Reflex bei $2\theta = 42^\circ$ (100, 101), was auf ein dreidimensional ungeordnetes Bornitrid schließen lässt, bei dem zwar bereits die Schichten in einer gewissen Größe ausgebildet sind, die dreidimensionale Zusammenlagerung zu h-BN oder r-BN jedoch noch nicht erfolgt ist.

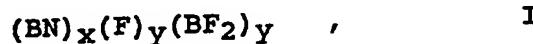
2. Beispiel

Das nach Beispiel 1 erhaltene Zwischenprodukt (f-BN) wird mit trockenem Toluol zu einer 10%igen Suspension dispergiert und in einer Glovebox auf die Gleitflächen eines SiC-Gleittrings durch Sprühen gleichmäßig aufgetragen. Das noch feuchte Teil wird in einen Ofen gebracht und mit N₂ gespült. Durch langsames Erhitzen innerhalb von 60 Min. auf 200°C wird das Lösemittel vertrieben. Danach wird die Temperatur innerhalb 5 Std. kontinuierlich auf 1100°C erhöht. Die Beschichtung wird dabei in h-BN umgewandelt. Im Anwendungstest wird am erfindungsgemäß beschichteten SiC-Gleitring gegenüber einem nicht beschichteten SiC-Gleitring ein um 50% niedrigerer Reibungskoeffizient gemessen.

- 10 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bornitrid mit überwiegend hexagonaler Struktur, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) Lithiumnitrid in Form einer Suspension in wasserfreiem Dialkylether, dessen Alkylreste 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, mit einem Überschuß an Trifluorboran-dialkyletherat, dessen Alkylreste 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen, unter Röhren in einem Temperaturbereich von 20 bis 230°C 2 bis 24 Stunden umsetzt,
 - b) das erhaltene Zwischenprodukt der allgemeinen durchschnittlichen Formel



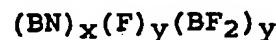
wobei x einen Wert von 3 bis 7000,
y einen Wert von 3 bis 400 und
der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat,

aus dem Reaktionsgemisch entfernt, noch im Reaktionsprodukt enthaltenes Trifluorboran-dialkyletherat und das als Nebenprodukt entstandene Lithiumtetrafluoroborat mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäschte und dann

- c) das Zwischenprodukt der Formel I durch Erhitzen auf eine Temperatur $\geq 520^\circ\text{C}$ in Bornitrid umwandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe a) als Trifluorboran-dialkyletherat Trifluorboran-dibutyletherat verwendet.

- II -

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe b) das Lithiumtetrafluoroborat mit Tetrahydrofuran auswäschte und das gereinigte Zwischenprodukt der Formel I nach dem Auswaschen durch Erhitzen auf eine Temperatur von 200 bis 280°C von ange- lagertem Tetrahydrofuran befreit.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe c) die Umwandlung des Zwi- schenproduktes I in Bornitrid unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Verfahrensstufe c) die Umwandlung des Zwi- schenproduktes I in Bornitrid unter Sauerstoffzutritt durchführt.
6. Verbindung der allgemeinen Formel



wobei x einen Wert von 3 bis 7000,
y einen Wert von 3 bis 400 und
der Quotient x/y einen Wert von 1 bis 18 hat.

7. Verwendung der Verbindung des Anspruchs 6 zum Herstellen von Bornitrid-Schichten auf metallischen oder kerami- schen Oberflächen.
8. Verfahren zur Herstellung von BN-Schichten auf metalli- schen oder keramischen Oberflächen, gekennzeichnet da- durch, daß eine Verbindung nach Anspruch 6 in einem Lösemittel dispergiert, auf die zu beschichtende Ober- fläche aufgetragen und unter Schutzgas auf $\geq 520^\circ\text{C}$ er- hitzt wird.

- 12 -

9. Verwendung von nach Anspruch 8 beschichteten Teilen als Gleit- und/oder Lagerelement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 92/00552

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all)

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC
 Int.Cl. C01B21/064; C23C18/12; C01B35/14; C04B41/50

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

| Classification System | Classification Symbols |
|--|------------------------|
| Int.Cl. ⁵ | C01B; C23C; C04B |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸ | |

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

| Category ¹⁰ | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------------------|--|-------------------------------------|
| A | WO,A,8802003 (SRI INTERNATIONAL) 24 March 1988, see example 5 | 1-9 |
| A | US,A,4971779 (R.T. PAYNE ET AL.) 20 November 1990, see column 5, line 43 - line 48 | 1-9 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, Vol.110, No.22, 29 May 1989, Columbus, Ohio, US, Abstract No. 195814P, page 170; see abstract &DD,A,259148 AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17 August 1988. | 1 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

16 June 1992 (16.06.92)

Date of Mailing of this International Search Report

26 June 1992 (26.06.92)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200552
SA 57214

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 16/06/92

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------|------------------|
| WO-A-8802003 | 24-03-88 | US-A- | 4801439 | 31-01-89 |
| | | EP-A, B | 0282561 | 21-09-88 |
| | | GB-A- | 2205563 | 14-12-88 |
| | | JP-T- | 1500832 | 23-03-89 |
| | | NL-T- | 8720501 | 01-08-88 |
| | | US-A- | 5017529 | 21-05-91 |
| US-A-4971779 | 20-11-90 | US-A- | 5082693 | 21-01-92 |
| DD-A-259148 | | None | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00552

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben)⁹

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C01B21/064; C23C18/12; C01B35/14; C04B41/50

II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete

Recherchierte Mindestprästoff⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationsymbole | | |
|-----------------------|-----------------------|--------|------|
| Int.Kl. 5 | C01B ; | C23C ; | C04B |

Recherchierte nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

| Art. ¹⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|--------------------|---|----------------------------------|
| A | WO,A,8 802 003 (SRI INTERNATIONAL) 24. März 1988 siehe Beispiel 5 --- | 1-9 |
| A | US,A,4 971 779 (R.T. PAYNE ET AL.) 20. November 1990 siehe Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 48 --- | 1-9 |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 22, 29. Mai 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 195814P, Seite 170 ; siehe Zusammenfassung & DD,A,259 148 (AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR) 17. August 1988 --- | 1 |

¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst an oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die sie die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine endliche Offenklärung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist,

IV. BESCHEINIGUNG

| Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche | Abschiedsdatum des internationalen Recherchenberichts |
|--|--|
| 16.JUNI 1992 | 26 JUNI 1992 |
| Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten REEDIJK A.M.E. <i>Specht</i> |

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200552
SA 57214

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

16/06/92

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| WO-A-8802003 | 24-03-88 | US-A- 4801439 EP-A, B 0282561 GB-A- 2205563 JP-T- 1500832 NL-T- 8720501 US-A- 5017529 | 31-01-89 21-09-88 14-12-88 23-03-89 01-08-88 21-05-91 |
| US-A-4971779 | 20-11-90 | US-A- 5082693 | 21-01-92 |
| DD-A-259148 | | Keine | |

EPO FORM P073
Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82